Studien über die Durchlässigkeit der bekannteren Membranen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Carl Ludw. Christ

aus Boehl i./Rhpf.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Januar 1896.

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1896.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. Eheberg.
Referent: Herr Prof. Dr. E. Beckmann.

Seinem lieben Vater

und dem

Andenken seiner teuren Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die Diffusionserscheinungen an verschiedenen Häuten (Membranen) beanspruchen in letzterer Zeit mit Rücksicht auf ihre grosse Wirksamkeit für die analytische Trennung und auf die theoretische Auffassung von Lösungen vermehrtes Interesse sowohl in der rein theoretischen, wie auch in der praktischen resp. angewandten Chemie. Bekannt und erwiesen ist die Fähigkeit von Membranen, Auflösungen krystallisierbarer Stoffe die Diffusion zu gestatten, solchen kolloidaler Eigenschaft den Durchtritt zu verwehren.

Die hervorragenden Arbeiten nachfolgender Forscher J. D. K. Scheffer[1]), Nernst[2]), Sv. Arrhenius[3]), R. Abegg[4]) und besonders P. Walden[5]) beschäftigen sich mit den Diffusionserscheinungen im allgemeinen. Die im vorhergehenden namentlich aufgeführten Forscher verfuhren hauptsächlich, besonders Sv. Arrhenius, ebenso wie J. D. K. Scheffer und R. Abegg so, dass sie die verschiedenen, zu

---

1) Gener.-Register der Ber. d. chem. Ges. 1878—1887 Bd. I p. 407 resp. XV p. 788 etc. und Bd. XVI p. 1903b etc.

2) Ber. d. chem. Ges. 1888 Bd. III p. 584.

3) Ztschr. f. phys. Ch. Bd. X p. 51 ff.

4) Ber. d. chem. Ges. 1893 Ref. 176.

5) Ztschr. f. phys. Ch. Bd. X p. 699.

untersuchenden Flüssigkeiten vorsichtig übereinanderschichteten und die nach einem Zeitraum der Ruhe durch Verdrängung gewonnenen einzelnen Schichten für sich quantitativ bestimmten. Eine Trennungswand wurde hierbei zwischen die einzelnen Flüssigkeiten nicht eingeschoben. Anders verfuhr P. Walden, der die Entdeckung M. Traubes[1]) weiter ausführte, um die theoretische Erklärung Ostwalds und die Entgegnung Tammanns kritisch näher zu beleuchten. Die Niederschlagsmembranen von P. Walden waren Chrom-Gelatinehäutchen mit einer Niederschlagseinlagerung und zwar:

1. Ferrocyankupfermembran.
2. Gerbsäure-β-Leim „
3. Cobaltsilikat „
4. Nickelsilikat „
5. Ferrocyankobalt „
6. Ferrocyannickel „
7. Ferrocyanzinkmembran.
8. Cobalticyankali „
9. Cobalticyannickel „
10. Cobalticyancadmium „
11. Cobalticyankupfer „

In der analytischen sowohl, wie in der technischen Chemie werden als Membrane nur Pergamentpapier und tierische Häute verwendet. Als weitere Membranen könnten die folgenden in Frage kommen, da sie leicht herzustellen sind und über ihr Verhalten praktische Erfahrungen bisher nicht veröffentlicht wurden.

1. Mit Formalin gehärtete Gelatine.
2. Collodium [Nitrocellulose aus alkohol.-ätherischer Lösung].
3. Gutta-Percha [von Dichopsis, Payena, Isonandra gutta Hook, Fam. Sapotaceae].
4. Kautschuk[2]) [von Ficus elastica Roxb., Fam. Moraceae].

Ein Beitrag zur Kenntnis der jeweiligen Diffusionsfähigkeit chem. Lösungen durch diese verschiedenen Membranen

---

1) Arch. f. Anat. u. Physiol. 1867 p. 87 ff.

2) Ber. d. chem. Ges. 1893 Ref. 750. Diffusion der Gase durch Kautschukplatten resp. -membranen von 0,3 mm Stärke von A. Reychler.

war als Hauptzweck vorliegender Arbeit gedacht. Zum Vergleich wurden auch noch in die untersuchten einfachen Membranen als solche fungierende Niederschläge von Ferrocyankupfer eingelagert.

Zuerst wurde nun das Verhalten der Formalin-Gelatine- und Collodiummembranen gegenüber der von P. Walden als Grundlage zu seinen Niederschlagsmembranen benützten gehärteten Chromgelatine untersucht und dann die Versuche weiter auf die Niederschlagsmembranen obiger präparierter Gelatinen und des Collodiums ausgedehnt. Bei einem Teil der im ganzen sehr zahlreichen Versuche hat sich nun ergeben, dass die Undurchlässigkeit einiger Niederschlagsmembranen gegen verschiedene Salze, welche von P. Walden gefunden wurde, nur eine scheinbare ist. Es geben nämlich die meisten als nicht durchlässig angegebenen Körper Waldens mit der betreffenden Flüssigkeit, in die sie durch die Niederschlagsmembran diffundieren sollten, wiederum einen Niederschlag, infolgedessen an der Berührungsfläche, d. h. in und auf der Niederschlagsmembran (z. B. von Ferrocyankupfer) sich noch eine zweite bildete, die allerdings eine Diffusion der einzelnen Flüssigkeiten in einander absolut unmöglich machen musste. Die entsprechenden Vorkehrungen, dies letztere zu verhindern, werden bei dem betreffenden Falle genau beschrieben werden.

Bekanntlich wurde vielfach die Beobachtung gemacht, dass im Laufe von Vergährungen isomerer, optisch aktiver Mischungen die Pilzzellen den einen Gemengteil umwandeln, den andern jedoch grösstenteils unverändert lassen. Man hat sich nun gefragt, ob davon die verschiedene Durchlässigkeit der Zellenmembran für die einzelnen Stoffe die Ursache sei. Es schien deshalb angezeigt, nachdem durch Formalin aus Gelatine eine neue stickstoffhaltige Membran gewonnen werden konnte, zu versuchen, ob ihr analog den Zellmembranen eine elektive Kraft innewohne. Die betreffenden Versuche dehnten

sich auf 4 Zuckerarten, nämlich Rohrzucker, Laevulose, Dextrose und Galaktose, aus. Die Frage, ob gehärtete Gelatine mehr oder weniger wie die zum Vergleich dienende Pergamentmembran für obige Zuckerlösungen durchlässig ist, wurde durch die angestellten Versuche dahin beantwortet, dass Gelatine weniger durchlässig zu sein scheint als Pergamentpapier.

Die Formalingelatine wurde von Prof. Hauser-Erlangen zur Fixierung von Bakterienkulturen angewendet. In derselben liegt vielleicht eine durch Katalyse erfolgende Rückbildung von Gelatine zu leimgebender, dem Collagen ähnlicher Substanz vor. Doch ist diese Annahme nur eine dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechende Deutung des keineswegs aufgeklärten Prozesses.

Im Laufe nachstehender Versuche wurde nebenbei auch beobachtet, dass Lösungen gemischter Zuckerarten durch Behandlung mit frischgeglühter, reiner Tierkohle das Drehungsvermögen etwas änderten. Behufs Aufklärung dieser Erscheinung, wonach Kohle verschiedene Zuckerarten in ungleichem Masse den Lösungen zu entziehen schien, wurden Proben gemacht und zwar mit inaktiv-gemischten Lösungen, die darzuthun schienen, dass der eine Anteil in der That in grösserem Masse von der Kohle zurückgehalten wird als der andere. Hauptsächlich waren die aufgesaugten optisch rechts drehende Zuckerarten und wurden die Versuche, weil nicht im Rahmen dieser Arbeit liegend, nicht weiter verfolgt.

In nachstehender Arbeit wurden behandelt unter:

A.

I. Versuche zur Trennung von Kohlehydratlösungen resp. inaktiver Gemische in optisch aktive durch Formalingelatinemembran.

II. Vergleichung von Pergament und Formalingelatinemembranen mit Bezug auf ihre Durchlässigkeit.

B.

Vergleichung des Verhaltens von Formalingelatinemembran mit anderen, nämlich:

I. Collodiummembran,
II. Chromgelatinemembran,
III. Kautschukmembran und
IV. Guttaperchamembran
   a) mit Einlage von Niederschlägen,
   b) ohne Einlage derselben.

A. I.

Versuche zur Trennung von Kohlehydratlösungen, resp. inaktiver Gemische in optisch aktive durch Formalingelatinemembran.

Darstellung der Formalin-Gelatinemembran.

100 gr Gelatine wurden in 900 gr Wasser auf dem Dampfbade gelöst und damit sowohl Pergamentpapier als auch Filtrierpapier von dickerer Beschaffenheit getränkt. Teils waren dieselben aufgezogen, teils auch lose getränkt worden, so dass die Gelatineschicht etwa 3—4 mm dick war. Die Härtung der Gelatine durch den Aldehyd kann durch halbstündiges Aufstellen der Membranen über Formaldehyd — dieser kommt im Handel in 40 % wässeriger Lösung als „Formalin" vor — in einem verschlossenen Gefässe bei Zimmertemperatur geschehen. Da jedoch beim Trocknen und beim Aufziehen auf die Glas- und Gummiringe trotz grösster Vorsicht die Membranen undicht wurden, so war es vorzuziehen, dieselben in 1 ‰ bis 2 ‰ wässeriger Formalinlösung zirka 2 Stunden liegen zu lassen. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurden die noch feuchten Häutchen auf ihre Dichte mit eisenchloridfreiem Liqu. ferri oxychlorati dialysati geprüft. Sie waren zwar anfangs dicht, aber zu längerem Gebrauch nicht stark genug.

Es wurde deshalb Leinen durch längeres Behandeln mit warmem Wasser appreturfrei gewonnen und nach dem Aufziehen auf die Dialysatorringe öfter mit 5 % Gelatinelösung überzogen. Die obige 10 % Lösung erwies sich zu den fraglichen Versuchen als zu konzentriert. Die nicht völlig getrocknete Gelatinemembran wurde nun mit reiner 1 ‰ Formalinlösung, die durch Behandeln mit Calciumcarbonat von

Ameisensäure befreit war, eine Stunde lang in Berührung gebracht und hierauf langsam getrocknet. Diese Membran liess Eisen nur in äusserst geringer Menge durchgehen, war somit dicht geblieben und zu Versuchen geeignet. Die gebrauchten Glasringe waren von verschiedener Grösse, erhalten durch Abschneiden von Bechergläsern, meistens 6 bis 8 cm hoch, mit einem lichten Durchmesser von 9 bis 10 cm. Dieselben wurden mittels Drahtstücken, deren eines Ende spiralig gewunden und mit Siegellack (im Winkel von 90°) an der äusseren Glaswandung des Dialysators angekittet war, durch Überlegen über den Rand der Schale befestigt. Als letztere dienten grössere Krystallisierschalen. Dieselben wurden soweit mit Wasser gefüllt, dass die Dialysatoren ca. 1 cm tief eintauchten und die Innenflüssigkeit mit der äusseren auf gleicher Höhe stand. Dadurch sollte ein Überdruck der einen Flüssigkeitssäule und somit ein unregelmässiges Diffundieren verhindert werden. Die Zeitdauer der verschiedenen Versuche schwankte zwischen 1 und 24 Stunden und wird bei jedem Versuche besonders angegeben. Die Temperaturunterschiede waren bei den Versuchen so gering, dass sie ausser Betracht blieben.

Nr. I. Versuch mit Traubensäure = Paraweinsäure.

Zu dem Versuch, ob Formalingelatinemembran im Stande ist eine Trennung von optisch inaktiven Körpern in optisch aktive zu bewirken, dadurch dass sie die in Lösung als gespalten vorhandenen Isomeren verschieden schnell durchgehen lässt, diente zunächst Traubensäure. Bekanntlich ist letztere in verdünnter wässeriger Lösung ziemlich vollständig in δ- und l-Weinsäure gespalten. Folgende Lösung der Paraweinsäure wurde verwendet.

10,0 gr reine kryst. Säure wurde in heissem Wasser gelöst, auf 100 ccm aufgefüllt = 10 % Lösung. Durch Polarisieren überzeugte ich mich von dem Inaktivsein der Lösung.

Das „Wild"sche Polaristrobometer in verbesserter Form, welches in der Folge bei allen Versuchen zur Verwendung kam, wurde auf den 0-Punkt eingestellt und in 200 mm langer Röhre die obige Paraweinsäurelösung bestimmt. — Diffusionszeit 1 resp. bei II und III je 2 Stunden.

I. Innenflüssigkeit = 10 % Traubensäure + $0^0\,2'$ = $0{,}03^0$
II. „ „ + $0^0\,3'$ = $0{,}05^0$
III. „ „ + $0^0\,5'$ = $0{,}08^0$.

Die beobachtete Rechtsdrehung, die ein rascheres Diffundieren der l-Weinsäure fälschlicherweise angab, resultierte infolge der teilweise und mit der Zeit anwachsenden Auflösung der gehärteten Gelatine, die durch Säuren in eine lösliche Form wieder übergeführt wurde. — Es wurde deshalb mit traubensauren Alkalisalzen,

Racematen,

der Versuch wiederholt und letztere auf folgende Weise erhalten.

20 gr Paraweinsäure wurden mit geglühtem $NaHCO_3$ gesättigt und hierzu nach der Formel

$$C_4H_4O_6H_2 \cdot H_2O + Na_2CO_3 = C_4H_4O_6Na_2 + CO_2 + H_2O$$

16,19 gr Na_2CO_3 gebraucht, wobei absichtlich eine Spur Alkali in Überschuss gegeben wurde. Die Versuche ergaben ein unverändertes Diffundieren der Racemate resp. der Traubensäure sowohl am 1. als auch am 2. und 3. Tage.

Nr. II. Versuche mit Laevulose und Dextrose.

Die Versuche mit der Formalingelatine wurden auch auf die Kohlehydrate ausgedehnt.

Behufs Darstellung reiner Laevulose wurde die von E. Schering-Berlin als Diabetikerzucker in Handel gebrachte Laevulose, eine von weissgelblichen Krystallen durchsetzte, braune, hygroskopische Masse mit bedeutend niederem Schmelzpunkt, in heissem absoluten Alkohol gelöst. Die gesättigte,

mit frisch geglühter Kohle versetzte und filtrierte Lösung liess ich auskrystallisieren und erhielt nach Einsäen von reinen Krystallen am 3. Tage ein Produkt, das erst nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 98° ergab. Ebensolche Krystalle, nur etwas grauer, wurden aus der Mutterlauge erhalten durch mehrfaches Reinigen. Die Ausbeute an reiner Laevulose betrug jedesmal von 100 gr Ausgangsprodukt 20 bis 25 gr. Diese Laevulose wurde nun mit wasserfreiem Traubenzucker zu einer inaktiven Lösung vereinigt.

Drehungsvermögen der Laevulose für Na-licht $[\alpha]_D - 100^0$ (l.)

„ „ „ Dextrose „ „ „ $[\alpha]_D + 52{,}0^0$ (δ.)

Die Lösung der beiden Zuckerarten wurde mit Rücksicht auf die Bi- resp. Multirotation bei der Bestimmung im Polaristrobometer auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erhitzt.

Dreh. der gemischten Lösung $- 0^0 8' = 0{,}13^0$.

Versuch I.

Das Gemisch wurde 24 Stunden im Diffusator gelassen und bestimmt. Die Innenflüssigkeit war fast inaktiv. Ebenso die mit Lösung beschickte Aussenflüssigkeit. Zur genauen Bestimmung der letzteren wurde die Flüssigkeit im Vakuum vollkommen eingeengt, einige Tropfen Formalin (2) zur Erhärtung der etwa in Lösung gegangenen Spuren von Gelatine zugegeben, längere Zeit auf etwa 50° C. erwärmt und dann mit Wasser aufgenommen. Nach dem vollständigen Klären der braungelben Lösung mittels frisch geglühter Tierkohle wurde die Drehung $= + 1^0 58' = 1{,}97^0$ gefunden.

Ebenso drehte das gleich behandelte Diffusat des Kontrolldialysators nach Reinigung mit Tierkohle $= + 0^0 48' = 0{,}80^0$.

Versuch II.

Die Versuchsflüssigkeit von Versuch I wurde nochmals resp. von neuem 24 Stunden diffundieren lassen. Die Innenflüssigkeit drehte $- 0^0 16' = 0{,}27^0$.

Die Aussenflüssigkeit war zuerst inaktiv, drehte jedoch eingeengt und mit Tierkohle geklärt = + 0° 12′ = 0,20°.

Diese Resultate liessen, ebenso wie diejenigen 2 weiterer Versuche, eine Veränderung des Flüssigkeitsrückstandes, nämlich eine daraus zu erzielende raschere Diffusion irgend eines Gemengteils der Laevulose-Dextroselösungen trotz der starken Konzentration derselben nicht ersehen. Die frisch geglühte Kohle bewirkte, wie anzunehmen ist, in den betreffenden Fällen eine schwache Rechtsdrehung des polar. Lichtes.

Nr. III. Versuche mit Dextrose und Rohrzucker.

Versuch I. Dextrose und Rohrzucker.

Je 60 gr Rohrzucker, d. h. der als »bester Kandis« im Handel befindliche, und wasserfreie Traubenzucker, wurden in heissem Wasser gelöst und zu je 20% Lösung gebracht. 50 ccm von jeder der vorstehenden Lösungen, die auf dem Wasserbade 10 Minuten der Birotation wegen erhitzt waren, wurden gemischt und im Polaristrobometer bestimmt. Die Drehung des Gemisches betrug + 23°.

Zur näheren Bestimmung dieser Zuckerarten, d. h. des Rohrzuckers der Lösung — und dies geschah bei späteren Versuchen immer in dieser angegebenen Weise — wurden 30 ccm des Gemisches mit 3 ccm einer konz. Salzsäurelösung versetzt und bei 60—70° C. auf dem Wasserbade 10 Minuten erhitzt behufs Invertierung[1]) des Rohrzuckers. Das früher + 23° drehende Gemenge liess jetzt nur eine Drehung von + 5° 28′ = 5,47° in 220 mm Röhre bei 18° C. erkennen.

Drehung des nicht invert. Gemisches α = + 23°

Drehung des invert. Gemisches bei 18° C. β = + 5,47°

Anm. 1) Die Bestimmung der invertierten Lösung geschah immer in einer 220 mm langen Röhre, weil das Zehntel der Flüssigkeitsmenge an Salzsäure addiert werden musste zu der in 200 mm langer Röhre bestimmten, nicht invertierten, also ursprünglich angewendeten Lösung!

Die Berechnungen des Prozentgehaltes und Drehungswinkels der einzelnen Zuckerarten im Gemisch geschah hier, wie auch später, in folgender Weise.

Nach den von Landolt angegebenen Werten drehen 75 gr Rohrzucker in 100 ccm Lösung $= +100^0$ Kreisteilung in 200 mm Röhre $— 44^0$. Die Verminderung der Drehung in 100 ccm Lösung beträgt infolge der Invertierung mit Berücksichtigung der Temperatur ($=$ t) $144^0 — 0{,}5$ t, ohne Berücksichtigung ders. 144^0.

Formel für Menge des Rohrzuckers in 100 ccm Lösung:

$$x = \frac{75 \cdot (\alpha — \beta)}{144 — 0{,}5\ t}$$

Formel für Drehung des Rohrzuckers in 100 ccm Lösung:

$$x = \frac{100 \cdot 75 \cdot (\alpha — \beta)}{75 \cdot (144 — 0{,}5\,t)}$$

Formel für Menge der Dextrose in 100 ccm Lösung:

$$x = \frac{\alpha — \left[\frac{100 \cdot (\alpha — \beta)}{144 — 0{,}5\,t}\right]}{0{,}9434}$$

Formel der Drehung der Dextrose in 100 ccm Lösung:

$$x = \alpha — \frac{100 \cdot (\alpha — \beta)}{144 — 0{,}5\,t}$$

Hiernach waren im Gemisch enthalten:

A. Rohrzucker: $x = \frac{75 \cdot (23 — 5{,}47)}{144 — 9} = 9{,}73\,\%$

B. Dextrose: $x = \frac{23 — \frac{100 \cdot (23 — 5{,}47)}{144 — 9}}{0{,}9434} = 10{,}59\,\%$

Ferner betrug im Gemisch die Drehung

A. des Rohrzuckers: $x = \frac{100 \cdot (23 — 5{,}47)}{144 — 9} = +12{,}91^0$

B. der Dextrose: $x = 23 — \frac{100 \cdot (23 — 5{,}47)}{144 — 9} = +10{,}09^0$.

Diese Mischung von 9,73 % Rohrzucker und 10,59 % Dextrose ergab nach 24 Stunden Diffundierens in der Innenflüssigkeit, die für diese Art von Versuchen allein in Betracht gezogen wurde,

Drehung nicht invertiert in 200 mm R. = + 15,76°
Drehung invertiert bei 22° C. in 220 mm R. = + 3,93°
Die Menge des Rohrzuckers = 6,67 %
Die Drehung des Rohrzuckers = + 8,89°
Die Menge der Dextrose = 7,28 %
Die Drehung der Dextrose = + 6,87°

Das hierdurch bestimmte Verhältnis von Rohrzucker zu Dextrose war:

Angewendet Rohrzucker 100 : 108,7 Dextrose
Gefunden Rohrzucker 100 : 109,1 Dextrose nach 24 Stunden.

Diese relativ grosse Differenz hat sich in späteren Versuchen nur noch einmal wiederholt.

Versuch 2. Rohrzucker und Dextrose.

Eine Lösung von je 15 gr auf 100 ccm wurde nach dem Mischen und Bestimmen 24 Stunden lang diffundiert.

Bei der Bestimmung des Gehaltes der Lösung an beiden Zuckerarten wurde die Beobachtung gemacht, dass zur Klärung verwendete, frisch geglühte Tierkohle eine Änderung bei der Drehung polarisierter Lichtstrahlen durch die Zuckerlösung bewirkt.

Bestimmung des Gemisches a) vor der Diffusion:

Drehung dess. nicht mit C geklärt in 200 mm R. = + 17,60°
(Drehung dess. mit C geklärt in 200 mm R. = + 16,16°)
Drehung invert. und nicht mit C geklärt bei 20° C. in 220 mm R. = + 3,23°
A. an Rohrzucker an % x = 8,05 % in 100 ccm
B. an Dextrose an % x = 7,29 % in 100 ccm
A. Drehung von Rohrzucker = + 10,72°
B. Drehung von Dextrose = + 6,88°

b) nach der Diffusion:

Drehung des Gemisches im 200 mm R. = + 11°
Drehung d. inv. Gem. im 220 mm R. bei 17° C. = + 2,63°
also A. von Rohrzucker an % x = 4,63 %
von Rohrzucker an Drehung x = + 6,18°
B. von Dextrose an % x = 5,10 %
von Dextrose an Drehung x = + 4,82°

Das hierdurch bestimmte Verhältnis von Rohrzucker zu Dextrose ergab:

Angewendet: Rohrzucker 100 : 90 Dextrose
Gefunden: Rohrzucker 100 : 107 Dextrose nach 24 Stunden.

Versuch 3. Rohrzucker und Dextrose.

Je 50 ccm einer Lösung der beiden Zuckerarten von 15 gr auf 100 ccm wurden bestimmt und 24 Stunden der Diffusion überlassen.

Bestimmung des Gemisches a) vor der Diffusion:

Drehung dess. nicht invert. im 200 mm R. x = + 18,50°
Drehung dess. invert. im 220 mm R. bei 23° C. x = + 5,07°
A. von Rohrzucker an % x = 7,60 %
von Rohrzucker an Drehung x = + 10,13°
B. von Dextrose an % x = 8,87 %
von Dextrose an Drehung x = + 8,37°

b) nach der Diffusion:

Drehung des nicht invert. Gem. im 200 mm R. = + 9,73°
Drehung d. invert. Gem. bei 18° C. im 220 mm. R. = + 2,13°
A. von Rohrzucker an % x = 4,22 %
von Rohrzucker an Drehung x = + 5,63°
B. von Dextrose an % x = 4,34 %
von Dextrose an Drehung x = + 4,10°

Das hierdurch bestimmte Verhältnis von Rohrzucker zu Dextrose war

Angewendet: Rohrzucker 100 : 114,8 Dextrose
Gefunden: Rohrzucker 100 : 102,1 Dextrose nach 24 Stunden.

Versuch 4. Rohrzucker und Dextrose.

Je 50 ccm einer 15 % Rohrzucker- und ebenso starken Dextroselösung wurden gemischt bestimmt und der Diffusion 24 Stunden lang überlassen.

Bestimmung des Gemisches a) vor der Diffusion:

Drehung des nicht invert. Gem. im 200 mm R. = + 16,17°
Drehung d. invert. Gem. b. 20° C. im 220 mm R. = + 5,33°
A. von Rohrzucker an % x = 6,06 %
von Rohrzucker an Drehung x = + 8,08°
B. von Dextrose an % x = 8,57 %
von Dextrose an Drehung x = + 8,09°

b) nach der Diffusion:

Drehung des nicht invert. Gem. im 200 mm R. = + 9,40°
Drehung d. invert. Gem. bei 22° C. im 220 mm R. = + 3,00°
A. von Rohrzucker an % x = 3,60 %
von Rohrzucker an Drehung x = + 4,81°
B. von Dextrose an % x = 4,86 %
von Dextrose an Drehung x = + 4,59°

Das Verhältnis von Rohrzucker zu Dextrose im Gemisch war

Angewendet: Rohrzucker 100 : 139,9 Dextrose
Gefunden: Rohrzucker 100 : 133,7 Dextrose.

Versuch 5. Rohrzucker und Dextrose.

Es wurden diesmal 15 gr Rohrzucker zu 125 ccm, die gleiche Menge Dextrose zu 100 ccm in Wasser gelöst, wie früher behandelt und nach dem Mischen bestimmt. Die Diffusionszeit betrug wie immer 24 Stunden.

Bestimmung des Gemisches a) vor der Diffusion:

Drehung dess. nicht invert. im 200 mm. R. = + 15,20°
Drehung dess. invert. bei 24° C. im 220 mm R. = + 4,00°
A. von Rohrzucker an % x = 6,36 %
von Rohrzucker an Drehung x = + 8,48°

B. von Dextrose an % x = + 7,12%
von Dextrose an Drehung x = + 6,72°

b) nach der Diffusion:

Drehung dess. nicht invert. im 200 mm R = + 8,08°
Drehung dess. invert. bei 26°C. im 220 mm R = + 1,50°
A. von Rohrzucker an % x = 3,76%
von Rohrzucker an Drehung x = + 5,02°
B. von Dextrose an % x = 3,24%
von Dextrose an Drehung x = + 3,06°

Das Verhältnis von Rohrzucker zu Dextrose war in demselben Falle

Angewendet: Rohrzucker 100 : 110,7 Dextrose
Gefunden: Rohrzucker 100 : 85,9 Dextrose.

Versuch 6. Rohrzucker und Dextrose.

Die hierzu verwendete Lösung war von gleicher Zusammensetzung wie die von Versuch 5, auch die Diffusionszeit war dieselbe.

Bestimmung des Gemisches b) nach der Diffusion.

Drehung dess. nicht invert. im 200 mm R. = + 7,60°
Drehung dess. invert. bei 21° C. im 220 mm R. = + 1,50°
A. von Rohrzucker an % x = 3,42%
von Rohrzucker an Drehung x = + 4,55°
B. von Dextrose an % x = 3,23%
von Dextrose an Drehung x = + 3,05°

Das Verhältnis von Rohrzucker zu Dextrose betrug in diesem Falle:

Angewendet: Rohrzucker 100 : 110,7 Dextrose
Gefunden: Rohrzucker 100 : 94,7 Dextrose.

Das Gesamtverhältnis vorstehender Versuche mit Rohrzucker und Dextrose ergab und waren nach dem Diffundieren in der Innenflüssigkeit an Dextrose, abgesehen von den auf wahrscheinlichen Versuchsfehlern beruhenden Abweichungen

von Versuch Nr. I und II, weniger gefunden, mithin rascher durch die Membran gegangen als Rohrzucker:

	I	II	III	IV_1	V_2	VI_1
Angew. und gefund. Rohrzucker =	100	100	100	100	100	100
Angewendete Dextrose in % =	108,7	90	114,8	139,9	110,7	110,7
Gefund. Dextrose =	109,1	107	102,1	133,7	85,9	94,7
Mehr durchgegangen an Dextrose in %=	—	—	28,5	4,5	22,5	14,5

Im Durchschnitt waren also in der angegebenen Zeit bei der bekannten Stärke der Lösungen 15 % Dextrose mehr diffundiert als Rohrzucker.

Nr. IV. Versuch einer Trennung von Galaktose und Rohrzucker durch Diffusion analog den früheren.

Darstellung der Galaktose.

Erdmann[1]) stellte diese d-Galaktose durch 1stündiges Kochen von Milchzucker mit einem Gemisch von 1 Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5 + 2 Volumen Wasser) dar, wobei nebenbei d-Glykose entsteht.

Zur Darstellung wurde aber das Verfahren von Soxhlet[2]) gewählt und folgendermassen verfahren: 0,5 Kilo Milchzucker wurde mit 2 Liter 5 % Schwefelsäure 6 Stunden in einem Rundkolben gekocht und die hellbraune Flüssigkeit durch [$Ba(OH)_2$] Baryumhydroxyd möglichst genau neutralisiert resp. ein kleiner Überschuss zugesetzt. Auch wurde bei nicht vollkommener Absättigung doch schon das Vorhandensein von gelöstem, nach Soxhlet an Laevulinsäure gebundenem Baryt festgestellt. Nach dem Absitzenlassen und Abfiltrieren des Baryumsulfatniederschlages wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Syrupdicke gebracht und mit einer kleinen Menge Dextrose verrieben zum Krystallisieren beiseite gestellt.

1) J. pr. Ch. 1855 pag. 673.
2) Journ. pr. Ch. (2) 21 p. 269 Jahrg. 1880.

Nach ca. 4 Tagen wurde die erhaltene Masse mit 80 % Alkohol abgerieben, abgepresst, nochmals abgerieben und 3 mal ausgewaschen, zum Schluss durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Krystallmasse war gelblich und wurde zu genauerer Bestimmung im Polaristrobometer jedesmal mit Kohle entfärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 138° C., während Bernthsen denselben zu 163°, Lippmann zu 148°, Fudakowski zu 142—144° angiebt.

Die Berechnung der in Lösung befindlichen Prozente an Galaktose für sich und im Gemisch von Rohrzucker und Galaktose wurde nach den von Prof. Dr. Beilstein, Bd. I p. 831, bei den Hexosen angegebenen Werten zur Bestimmung von Galaktose nach folgender Formel ausgeführt.

$$x = \frac{\alpha \cdot 100}{p \cdot l \cdot d}, \text{ wobei}$$

p = % in 100 gr
l = 1 dcm Länge der Flüssigkeitsschicht (bestimmt in 2 dcm Rohr.)
α = Drehungsvermögen
100 = Gewichtsmenge des Lösungsmittels
d = spez. Gewicht

bedeutet.

Der Drehungswinkel wurde für sich oder indirekt aus der Drehung des Rohrzuckers für Galaktose mit Berücksichtigung der Temperatur berechnet. Die Formel für den Drehungswinkel von Rohrzucker ist:

$$x = \frac{(100 \cdot \alpha - \beta)}{144 - 0{,}5\ t}.$$

Diejenige des Drehungswinkels für Galaktose:

$$x = \alpha - \frac{100 \cdot \alpha - \beta}{144 - 0{,}5\ t}.$$

Versuch I. Rohrzucker und Galaktose.

15 gr Rohrzucker zu 100 ccm Lösung aufgefüllt und bestimmt, wurden mit 100 ccm einer 15 % Lösung von

Galaktose mit vorbenanntem Schmelzpunkt gemischt und bestimmt, nachdem sie auf dem Wasserbade 10 Minuten bei 65° C. erhitzt waren. Die Galaktoselösung war vorher durch längeres Erhitzen mit frischgeglühter Kohle auf ungefähr 70° C. geklärt worden. Die bei diesem Versuch, ebenso wie bei allen folgenden, angewandten Diffundierapparate waren dieselben wie die früher benützten. Ebenso wurden wiederum die Werte in 200 mm langer Röhre, nach der Invertierung (wie früher) in 220 mm langer Röhre bestimmt.

Die Bestimmung der Rohrzuckerlösung ergab:

Drehung der nicht invert. Lösung $x = + 19{,}13°$; $x = 14{,}35\ \%$ Rohrzucker.

Die Bestimmung des Gemisches von Rohrzucker und Galaktose ergab:

Drehung der nicht invert. Mischung $x = + 19{,}20°$

Drehung d. inv. Mischung bei 23° C. $x = + 6{,}20°$

A. für Rohrzucker an % $\quad x = \frac{75 \cdot 13}{132{,}5} = 7{,}36\ \%$

für Rohrzucker an Drehung $x = \frac{100 \cdot 13}{132{,}5} = + 9{,}81°$

B. für Galaktose an % $\quad x = \frac{100 \cdot 9{,}39}{2 \cdot 83{,}883} = 5{,}59\ \%$

für Galaktose an Drehung $x = 19{,}20 - 9{,}81 = + 9{,}39°$

Die Bestimmung des Gemisches ergab nach der Diffusion von 24 Stunden für die Innenflüssigkeit von 100 ccm, ebenso wie bei allen späteren Versuchen dieser Reihe:

Drehung vor der Invertierung $x = + 11{,}41°$

Drehung nach der Invertierung bei 22° C. $x = + 3{,}20°$

also A. für Rohrzucker an % $x = 4{,}63\ \%$

für Rohrzucker an Drehung $x = + 6{,}16°$

B. für Galaktose an % $x = 3{,}12\ \%$

für Galaktose an Drehung $x = + 5{,}25°$

Das Resultat von Rohrzucker und Galaktose ergab also, Rohrzucker gleich 100 angenommen:

Angewendet: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 75,9
Gefunden: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 67,3

Versuch 2. Rohrzucker und Galaktose.

Es wurde genau wie bei Versuch 1 verfahren.

Die Bestimmung ergab a) für Rohrzuckerlösung:

Drehung der Lösung vor der Invertierung x = + 20°
Drehung d. Lösung nach d. Invert. bei 21° C. x = — 6,33°
x = 14,84 % Rohrzucker.

b) für Galaktoselösung.

Drehung der Lösung vor der Invertierung x = + 19°
x = 11,33 % Galaktose.

Die Bestimmung der Mischung ergab a) vor der Diffusion:

bei der Drehung des nicht invert. Gemisches x = + 20,25°
Drehung d. invert. Gemisches bei 21° C. x = + 6,75°
A. für Rohrzucker an % x = 7,58 %
für Rohrzucker an Drehung x = + 10,11°
B. für Galaktose an % x = 6,04 %
für Galaktose an Drehung x = + 10,14°

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab b) nach der Diffusion:

bei der Drehung ohne Invertierung = + 12,08°
bei der Drehung mit Invertierung bei 25° C. = + 4,03°
A. für Rohrzucker an % x = 4,51 %
für Rohrzucker an Drehung x = + 6,12°
B. für Galaktose an % x = 3,55 %
für Galaktose an Drehung x = + 5,96°

Das Resultat der Rohrzucker- und Galaktosebestimmung ergab, Rohrzucker = 100 angenommen, das Verhältnis:

Angewendet: Rohrzucker zu Galaktose = 100 : 79,7
Gefunden: Rohrzucker zu Galaktose = 100 : 78,6.

Versuch 3.

Bei diesem Versuch kam ein Dialysator von ca. 12 ccm Durchmesser zur Verwendung, während der von Versuch 2 cca. 10 ccm Durchmesser hatte.

Die Lösungen von Rohrzucker und Galaktose, sowie die angewendete Mischung der beiden waren genau wie die des Versuches 2.

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab b) nach der Diffusion:

bei der Drehung vor der Invertierung $x = + 9{,}25^0$
bei der Drehung nach d. Invert. bei 19° C. $x = - 2{,}80^0$
A. für Rohrzucker an % $x = 3{,}59\,\%$
für Rohrzucker an Drehung $x = + 4{,}79^0$
B. für Galaktose an % $x = 2{,}65\,\%$
für Galaktose an Drehung $x = + 4{,}46^0$

Das Resultat der Rohrzucker- und Galaktosebestimmung ergab, Rohrzucker = 100 gesetzt, das Verhältnis:

Angewendet: Rohrzucker zu Galaktose = 100 : 79,7
Gefunden: Rohrzucker zu Galaktose = 100 : 74,1

Versuch 4.

Genau wie bei Versuch 1 wurde auch hier verfahren, auch betrug die Diffusionsdauer 24 Stunden.

Die Bestimmung der 15 % Rohrzuckerlösung ergab:
Drehung vor der Invertierung $x = + 20{,}25^0$
Drehung nach der Invertierung bei 20° C. $x = - 6{,}35^0$
also für Rohrzucker $x = 15{,}02\,\%$.

Die Bestimmung der (15 %) Galaktoselösung ergab:
Drehung der Lösung (bei 15° C.) $x = + 21{,}70^0$
also für Galaktose $x = 12{,}93\,\%$.

Die Bestimmung der Mischung von Galaktose und Rohrzucker, die bei diesen Versuchen verwendet wurde, ergab a) vor der Diffusion:

Drehung vor der Invertierung $x = + 21{,}33^0$
Drehung nach der Invertierung bei 17° C. $x = + 6{,}50^0$
A. für Rohrzucker an % $x = 8{,}21\,\%$
für Rohrzucker an Drehung $x = + 10{,}94^0$

B. für Galaktose an $^0/_0$ . . . . . $x = 6{,}19\,^0/_0$
für Galaktose an Drehung . . $x = +\ 10{,}39^0$

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab b) nach der Diffusion bei dem Dialysator Nr. I:

Drehung vor der Invertierung . . $x = +\ 8{,}50^0$
Drehung nach der Invertierung bei 20° C. $x = -\ 3{,}40^0$
also für A. Rohrzucker an $^0/_0$ . . $x = 2{,}73\,^0/_0$
Rohrzucker an Drehung . . $x = +\ 3{,}80^0$
B. Galaktose an $^0/_0$ . . . . $x = 2{,}86\,^0/_0$
Galaktose an Drehung . . $x = +\ 4{,}70^0$

bei dem Dialysator Nr. II:

Drehung vor der Invertierung . . $x = +\ 12{,}17^0$
Drehung nach der Invertierung bei 20° C. $x = +\ 2{,}83^0$
also für A. Rohrzucker an $^0/_0$ . . $x = 5{,}23\,^0/_0$
Rohrzucker an Drehung . . $x = +\ 6{,}98^0$
B. Galaktose an $^0/_0$ . . . $x = 3{,}09\,^0/_0$
Galaktose an Drehung . . $x = +\ 5{,}19^0$

Das Resultat der Rohrzucker- und Galaktosebestimmung ergab, Rohrzucker = 100 angenommen,

bei Dialysator I:

Angewendet: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 75,4
Gefunden: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 105,0

bei Dialysator II:

Angewendet: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 75,4
Gefunden: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 59,0.

Versuch 5.

Eine Lösung von 17 gr Galaktose auf 100 ccm wurde mit einer 15 $^0/_0$ Rohrzuckerlösung nach dem Bestimmen der einzelnen Flüssigkeiten miteinander gemischt und wie bei Versuch 1 angegeben verfahren.

Die Bestimmung A. der Rohrzuckerlösung ergab:

Drehung vor der Invertierung . . $x = +\ 20^0$
Drehung nach der Invertierung bei 23° C. $x = -\ 6{,}33^0$
$x = 14{,}96\,^0/_0$ Rohrzucker.

B. der Galaktoselösung:

Drehung derselben bei 24° C. x = + 23,66°

x = 14,10 % Galaktose.

Die Bestimmung der verwendeten Rohrzucker- und Galaktosemischung ergab:

Drehung vor der Invertierung x = + 21,08°

Drehung nach der Invertierung bei 22° C. x = + 8,50°

A. für Rohrzucker an % x = 7,10 %

für Rohrzucker an Drehung x = + 9,38°

B. für Galaktose an % x = 6,97 %

für Galaktose an Drehung x = + 11,70°

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab nach der Diffusion bei Dialysator I:

Drehung vor der Invertierung = + 14,13°

Drehung nach der Invertierung bei 22° C. = + 4,83°

also A. für Rohrzucker an % x = 5,24 %

für Rohrzucker an Drehung x = + 6,99°

B. für Galaktose an % x = 4,31 %

für Galaktose an Drehung x = + 7,24°

bei Dialysator II:

Drehung vor der Invertierung x = + 14,07°

Drehung nach der Invertierung x = + 4,07°

also A. für Rohrzucker an % x = 5,66 %

für Rohrzucker an Drehung x = + 7,54°

B. für Galaktose an % x = 3,89 %

für Galaktose an Drehung x = + 6,53°

Das Resultat beider Bestimmungen ergab, wenn Rohrzucker = 100 ist,

bei Dialysator I:

Angewendet: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 97,9

Gefunden: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 82,2

bei Dialysator II:

Angewendet: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 97,9

Gefunden: Rohrzucker : Galaktose = 100 : 68,7

Die Zusammenstellung der Resultate vorstehender 7 Versuche für Rohrzucker und Galaktose ergab und wurden nach der Diffussion in der Innenflüssigkeit an Galaktose weniger gefunden, mithin waren mehr durchgegangen als Rohrzucker

bei	I	II	III	IV_1	IV_2	V_1	V_2
Angewend. und gefunden.							
Rohrzucker =	100	100	100	100	100	100	100
Angewend. Galaktose	75,9	79,7	79,7	75,4	75,4	98,1	98,1
Gefund. Galaktose	67,3	78,7	73,7	104,7	59,1	82,2	68,7
Mehr durchgegangen an Galaktose in %	11,2	1,3	7,4	—	21,6	16,2	30,0

Es waren also im Durchschnitt an Galaktose 14,5 % mehr durchgegangen als Rohrzucker bei der oben angegebenen Diffusionsdauer und Stärke der Lösungen.

Wie bei der vorigen Reihe Nr. III ist auch hier durch die Versuche nachgewiesen, dass Galaktose durch Formalingelatinemembran, ebenso wie Dextrose, rascher zu diffundieren vermag als das bedeutend grössere Rohrzuckermolekül, doch ist die diffundierte Menge nicht entsprechend dem Molekulargewicht der Galaktose.

A. II.

Vergleichung von Pergament- und Formalingelatinemembranen mit Bezug auf ihre Durchlässigkeit.

Zwei Dialysatoren mit gleichgrossem Durchmesser, Aussengefässe und gleichviel Wasser als Aussenflüssigkeit (500 ccm resp. 600 ccm im 1. Falle) wurden teils 6, teils 8 Stunden lang mit 50 oder 100 ccm einer vorher bestimmten Lösung von Rohrzucker, Dextrose und Galaktose beschickt. Zum Vergleich war der eine Dialysator mit einer Leinwand-Formalingelatinemembran, der andere mit mittelstarkem Pergamentpapier überzogen. Beide Membranen wurden vor dem Gebrauch mit dialysiertem Eisenoxychlorid auf ihre Dichte kontrolliert. Bei jedem einzelnen Versuche wird sowohl die Menge der Innenflüssigkeit als auch die Diffusionszeit besonders angegeben.

Das für weitere Versuche zur Dialyse verwendete Pergament war ein trockenes, etwas steifes, ziemlich dickes Papier mit vielen kleinen, matter erscheinenden Partien, wie es gewöhnlich im hiesigen Nahrungsmitteluntersuchungsamt zur Verwendung kommt. Die Pergamentmembran des ersten Versuches war von einem anderen Papier entnommen. Die Leinwand-Formalingelatinemembran der beiden ersten Versuche war eine andere wie zu allen anderen Bestimmungen. Die starke Durchlässigkeit der Gelatine bei diesen beiden Versuchen ist wahrscheinlich durch vorübergehende Eintrocknung und Verletzung der Membran veranlasst. Eine spätere Prüfung mit Eisen liess diese Vermutung zu.

A.

Versuch I mit Rohrzuckerlösung

von 75 gr auf 500 ccm Lösung.

Die Bestimmung derselben ergab:

Drehung der nicht invert. Flüssigk. im 200 mm R. = + 20,42°
Dreh. der invert. Flüssigk. bei 26° C. im 220 mm R. = — 6,45°
Der Prozentgehalt x = 15,36 %.

Nach 6stündiger Diffusion ergaben die auf das ursprüngliche Mass von 100 ccm gebrachte Innen- und die 600 ccm betragende Aussenflüssigkeit

I. für Pergamentpapiermembran:

A. Innenflüssigkeit:

Drehung der nicht invert. Lös. im 200 mm R. = + 18,25°
Dreh. der invert. Lös. bei 29° C. im 220 mm R. = — 4,72°
x = 13,53 % Rohrzucker.

B. Aussenflüssigkeit:

Drehung der nicht invert. Lösung im 200 mm R. = + 0,30°
Dreh. der invert. Lös. bei 27° C. im 220 mm R. = — 0,66°

x = 0,379 % Rohrzucker in 100 ccm, also in 600 ccm = 2,27 % Rohrzucker.

II. für Formalingelatinemembran:

A. Innenflüssigkeit:

Drehung der nicht invert. Lös. im 200 mm R. = + 15,30°
Dreh. der invert. Lös. bei 26° C. im 220 mm R. = — 2,83°
x = 10,37 % Rohrzucker.

B. Aussenflüssigkeit:

Drehung der nicht invert. Lösung im 200 mm R. = + 0,90°
Dreh. der invert. Lös. bei 27° C. im 220 mm R. = — 0,30°

x = 0,69 % Rohrzucker für 100 ccm, also in 600 ccm = 4,14 % Rohrzucker.

			Durch die Membranen diffundiert waren:
Angewendete Rohrzuckerlös.	15,36 %		
Gef.: Pergamentm.-Innenfl.	13,53 %	15,80 %	1,83 %
Gef.: Pergamentm.-Aussenfl.	2,27 %		
Gef.: Formalingel.-Innenfl.	10,37 %	14,51 %	4,99 %
Gef.: Formalingel.-Aussenfl.	4,14 %		

Bei den nachfolgenden Versuchen wurde die Bestimmung der Aussenflüssigkeit, weil weniger zuverlässig und nicht notwendig, unterlassen.

Versuch 2.

Die Bestimmung der Rohrzuckerlösung ergab:

Drehung der nicht invert. Flüssigk. im 200 mm R. = + 19,83°
Dreh. der invert. Flüssigk. bei 20° C. im 220 mm R. = — 6°
x = 14,45 % Rohrzucker.

Nach 6stündiger Diffusion ergab die Innenflüssigkeit von 100 ccm und die Aussenflüssigkeit von 500 ccm:

I. für Formalingelatinemembran:

Drehung der nicht invert. Flüssigk. im 200 mm R. = + 14,33°
Dreh. der invert. Flüssigk. bei 23° C. im 220 mm R. = — 4,33°
x = 10,56 % Rohrzucker.

II. für Pergamentmembran:

Drehung der nicht invert. Flüssigk. im 200 mm R. = + 18°
Dreh. der. invert. Flüssigk. bei 21° C. im 220 mm R. = — 4,55°
x = 12,66 % Rohrzucker.

			Durch die Membranen waren diffundiert:
Angewendete Rohrzuckerlösung	14,45 %		
Gefunden für Formalingelatinemembr.	10,56 %	=	3,39 %
Gefunden für Pergamentmembr.	12,66 %	=	1,79 %.

Versuch 3.

Innenflüssigkeit, Aussenflüssigkeit und Diffusionszeit, sowie angewendete Lösung waren analog dem vorigen Versuch, nicht jedoch die Gelatinemembran.

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab:

I. für Formalingelatinemembran:

Drehung der nicht invert. Flüssigk. im 200 mm R. = + 17,20°
Dreh. der invert. Flüssigk. bei 19° C. im 220 mm R. = — 5,39°
x = 13,15 % Rohrzucker.

II. für Pergamentmembran:

Drehung der nicht invert. Flüssigkeit = + 18,16°
Drehung der invert. Flüssigkeit bei 17° C. = — 5,00°
x = 12,77 % Rohrzucker.

		Durch die Membranen waren diffundiert:
Angewendete Rohrzuckerlösung	14,45 %	
Gefunden für Formalingelatinemembr.	13,15 %	= 1,30 %
Gefunden für Pergamentmembr.	12,77 %	= 1,68 %.

Versuch 4.

Die Bestimmung der Rohrzuckerlösung ergab:

Drehung der nicht invert. Lösung = + 19,97°
Drehung der invert. Lösung bei 14° C. = — 5,97°
x = 14,20 % Rohrzucker.

Die Bestimmung der 100 ccm betragenden Innenflüssigkeit ergab nach 6stündiger Diffusion:

I. für Gelatinemembran:

Drehung der nicht invert. Lösung = + 18,53°
Drehung der invert. Lösung bei 22° C. = — 5,08°
x = 13,31 % Rohrzucker.

II. für Pergamentmembran:

Drehung der nicht invert. Lösung = + 17,75°
Drehung der invert. Lösung bei 22° C. = — 5,03°
x = 12,84 % Rohrzucker.

		Durch die Membranen waren diffundiert:
Angewendete Rohrzuckerlösung	14,20 %	
Gefunden für Formalingelatinemembr.	13,31 %	= 0,89 %
Gefunden für Pergamentmembran	12,84 %	= 1,36 %.

Versuch 5.

Rohrzuckerlösung, angewendete Innenflüssigkeit und Diffusionszeit wie bei Versuch 4.

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab:

I. für Formalingelatinemembran:

Drehung der nicht invert. Flüssigkeit = + 17,92°
Drehung der invert. Flüssigkeit bei 20° C. = — 4,55°
x = 12,58 % Rohrzucker.

II. für Pergamentmembran:

Drehung der nicht invert. Flüssigkeit = + 17,12°
Drehung der invert. Flüssigkeit bei 18° C. = — 4,80°
x = 12,18 % Rohrzucker.

Angewendete Rohrzuckerlösung 14,20 %
Gefunden für Formgelatinemembran 12,58 „
Gefunden für Pergamentmembran 12,18 „

Versuche	I[1])	II[2])	III	IV	V
In 100 ccm Lösung waren gr:					
Rohrzucker	15,43	14,45	14,45	14,20	14,20
Formalingelat.-Innenflüssigk.	10,41[1])	10,56[2])	13,15	13,31	12,58
Pergament.-Innenflüssigk.	13,35	12,66	12,77	12,84	12,18
Durchgegangen durch Formalingelatine	= 26,93 %	= 32,54 %	= 9,00 %	= 6,27 %	= 11,41 %
Durchgegangen durch Pergam.	= 12,39 %	= 13,48 %	= 11.63 %	= 9,58 %	= 14,23 %

1) und 2) stellen die Versuche mit der undichten Gelatinemembran dar.

Aus den hier angeführten Versuchen geht hervor, dass die Moleküle von Rohrzucker langsamer durch die hier angewendete Membran von Formalingelatine gegangen ist, als dies bei der von Pergamentpapier der Fall ist.

Jedoch ist der Unterschied der Durchlässigkeit nicht erheblich.

B.

Versuch 1 mit Dextroselösung

von 60 gr wasserfreier Dextrose auf 400 ccm erhitzte Lösung.

Die Bestimmung derselben ergab:

Drehung der Flüssigkeit bei 18° C. = + 14,13°.

Da 0,9434 gr wasserfreie Dextrose eine Ablenkung für pol. Licht von 1° nach Wild giebt, so entsprechen

$x = 0{,}9434 \cdot 14{,}13 = 13{,}31\,\%$ Dextrose.

Die Innenflüssigkeit betrug 100 ccm Lösung, die Aussenflüssigkeit 500 ccm Wasser, die Diffusionszeit 6 Stunden.

A. Formalingelatinemembran:

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit für Formalingelatine ergab die

Drehung der Flüssigkeit bei 19° C. = + 13,28°

$x = 12{,}52\,\%$ Dextrose.

B. Pergamentmembran:

Die Bestimmung ergab die

Drehung bei 25,5° C. = + 12,45°

$x = 11{,}74\,\%$.

Angewendete Lösung = 13,31 %
Gefunden für Gelatinemembran = 12,52 „
Gefunden für Pergamentmembran = 11,74 „ .

Versuch 2 mit Dextroselösung

von 60 gr Dextrose auf 500 ccm Lösung; ebenso stark war die bei Versuch 3 und 4 verwendete Zuckerlösung. Die Diffusionszeit betrug 8 Stunden, die Aussenflüssigkeit 500 ccm Wasser, die Innenflüssigkeit 50 ccm der Zuckerlösung.

Die Dextroselösung ergab bei der Bestimmung die Drehung bei 21° C. = + 12,20°

$x = 11{,}50\,\%$.

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab für

A. Formalingelatinemembran:
die Drehung bei 20° C. = + 10,33°
x = 9,72 % Dextrose.

B. Pergamentmembran:
die Drehung bei 19° C. = + 7,75°
x = 7,30 % Dextrose.

Angewendete Lösung = 11,50 %
Gefunden für Formalingelatinemembran = 9,72 %
Gefunden für Pergamentmembran = 7,30 %.

3. Versuch mit Dextroselösung.

Die angewendete Lösung war 11,50 %, die Innenflüssigkeit betrug 100 ccm, die Aussenflüssigkeit 500 ccm, die Diffusionszeit **6** Stunden.

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab für

A. Formalingelatinemembran:
die Drehung bei 19° C. = + 11,32°
x = 10,66 % Dextrose,

B. Pergamentmembran:
die Drehung bei 18° C. = + 10,97°
x = 10,32 % Dextrose.

Angewendete Innenflüssigkeit = 11,50 %
Gefunden für Formalingelatinemembran = 10,66 %
Gefunden für Pergamentmembran = 10,32 %.

4. Versuch mit Dextroselösung.

Die Flüssigkeiten, nicht die Diffusionsdauer, stimmen mit Versuch 3 überein. Letztere betrug 8 Stunden.

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab für

A. Formgelatinemembran:
die Drehung bei 17° C. = + 10,33°
x = 9,73 % Dextrose.

B. Pergamentmembran:

die Drehung bei 17° C = + 9,83°

x = 9,26 % Dextrose.

Angewendete Innenflüssigkeit = 11,50 %
Gefunden für Formgelatinemembran = 9,73 %
Gefunden für Pergamentmembran = 9,26 %.

Die Resultate der vorstehenden Versuche ergaben, ebenso wie die der Rohrzuckerversuche, ein weniger rasches Durchgehen der Dextrosemoleküle durch Formgelatine- als durch Pergamentmembran.

Die Zusammenstellung der Bestimmungen

	I	II	III	IV
	Diffusionszeit			
	= 6 St.	= 8 St.	= 6 St.	= 8 St.
Angewendete Lösung	13,31 %	11,50 %	11,50 %	11,50 %
Gefunden in der Innenflüssigkeit:				
der A. Formalingelatinemembran	12,52 %	9,73 %	10,66 %	9,73 %
der B. Pergamentmembr.	11,74 %	7,30 %	10,32 %	9,26 %
Es waren durchgegangen durch:				
A. Formalingelatinemembr.	6,00	15,4	7,3	15,6
B. Pergamentmembr.	11,8	36,5	10,3	19,5

ergab pro Stunde Diffusionszeit ein Durchgehen der Dextrose in % durch

Formgelatinemembran = 1,58 %
Pergamentmembran = 2,78 %,

also ein fast doppelt so starkes durch Pergament als durch Formalingelatine.

C.

Versuch I mit Galaktoselösung.

Die bei den früheren Versuchen verwendete und bestimmte Galaktose wurde auch zu diesem in einer Lösung

von 15 gr auf 250 ccm, die der Birotation halber ca. 10 Minuten auf 65° C. erhitzt worden waren, benützt.

Die Bestimmung der Lösung ergab:

Drehung bei 19° in 200 mm Röhre = + 10°

x = 5,96 % Galaktose.

Zu den Versuchen wurden 50 ccm dieser Lösung als Innenflüssigkeit, 500 ccm Wasser als Aussenflüssigkeit verwendet. Die Diffusionsdauer betrug 6 Stunden beim 1., 8 Stunden beim 2. Versuch.

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab nach der Diffusion für

A. Gelatinemembran:

die Drehung in 200 mm R. = + 8,33°

$$x = \frac{100 \cdot 8{,}33}{167{,}76} \quad x = 4{,}96\ \%\ \text{Gelaktose.}$$

B. für Pergamentmembran:

die Drehung in 200 mm R. = + 7,66°

$$x = \frac{100 \cdot 7{,}66}{167{,}76} \quad x = 4{,}56\ \%\ \text{Galaktose.}$$

Angewendete Lösung = 5,96 %
Gefunden für Formalingelatine = 4,96 %
Gefunden für Pergament = 4,56 %.

Versuch 2 mit Galaktoselösung.

Es wurde wie bei Versuch 1 verfahren; die Diffusionszeit betrug 8 Stunden.

Die Bestimmung der Innenflüssigkeit ergab nach der Diffusion:

A. für Formalingelatinemembran:

die Drehung = + 8°

x = 4,74 % Galaktose.

B. für Pergamentmembran:

die Drehung = + 7,42°

x = 4,42 % Galaktose.

Angewendete Lösung = 5,96 %
Gefunden für Formalingelatine = 4,74 %
Gefunden für Pergament = 4,42 %.

Die Zusammenstellung der Bestimmungen

	I 6 Stunden	II 8 Stunden
Angewendete Lösung	5,96 %	5,96 %
Gefunden in der Innenflüssigkeit:		
A. der Formalingelatinemembran	4,96 „	4,74 „
B. der Pergamentmembran	4,56 „	4,42 „
Es waren diffundiert durch:		
A. Formalingelatinemembran	16,8 „	20,5 „
B. Pergamentmembran	23,5 „	25,9 „

ergab auch für die Versuche mit Galaktose, wie bei denen mit Rohrzucker und Dextrose, eine Verzögerung der Durchgangsschnelligkeit von Galaktoselösung durch Formgelatine, eine Beschleunigung derselben durch Pergamentmembran.

Die Bestimmung ergab also im Durchschnitt ein Diffundieren von Galaktose in % durch

A. Formalingelatinemembran = 2,60 %
B. Pergamentmembran = 3,50 %.

B.

Vergleichende Versuche zur Bestimmung der Durchlässigkeit von

I. Formalingelatine-Membran.
II. Collodium-Membran.
III. Chromgelatine-Membran.

Darstellung der Membranen.

Nr. I wurde in der früher angegebenen Weise hergestellt und dazu, ähnlich wie es P. Walden gethan, Röhrchen von 7—8 cm Länge und 1 cm Durchmesser, sowie zu anderen Versuchen solche von gleicher Länge, aber von 1,25 cm Durchmesser benützt. Die Röhrchen waren am oberen Ende glatt abgeschnitten und rund geschmolzen, am unteren mit kurz übergreifendem Rande versehen. Das Röhrchen war durch einen in Achterform mit einer Rundöffnung versehenem Draht auf einem ca. 7 cm hohem Becherglaschen mit 3,5 cm lichtem Durchmesser mittels eines auf jeder Seite angebrachten Hakens befestigt. Einfacher wurden später die Röhrchen mit einer dieselben eng einschliessenden Korkscheibe und stützendem Gummiringe versehen. Um stets dieselben relativen Mengen anzuwenden, wurden 10 ccm Wasser in das Becherglaschen gegeben, während das Röhrchen mit 2 resp. 3 ccm Flüssigkeit und zwar zu untersuchende Lösung be-

schickt wurde. Hierbei wurde das Innengefäss zur Vermeidung von Druckunregelmässigkeiten der Flüssigkeitssäulen soweit eingeschoben, dass das Niveau der inneren mit dem der äusseren Flüssigkeit übereinstimmte.

Die Versuche wurden gewöhnlich 1 Stunde lang angestellt, mehrere auch länger, wobei immer die Aussenflüssigkeit zur Untersuchung resp. Bestimmung der betr. diffundierten Körper herangezogen wurde. Zuerst wurden verschiedene Substanzen auf ihre Diffusionsfähigkeit durch die 3 Membrane 1 Stunde lang untersucht (und zwar in 5 % Lösung). Durchgegangen waren (in Klammern ist das betreffende Reagens angegeben): KCl [$AgNO_3$], $(NH_4)_2S$ [$FeSO_4$], Na_2CO_3 [$BaCl_2$], $(NH_4)_2\,C_2O_4$ [$CaCl_2$], K_4FeCy_6 [$FeCl_3$], $BaCl_2$ [H_2SO_4], $(NH_4)_2\,CO_3$ [$Ba(OH)_2$], $(NH_4)\,HCO_3$ [$Ba(OH)_2$], $Ba(OH)_2$ [H_2SO_4], $Na_2\,HPO_4$ [$(NH_4)_2\,MoO_4$ und $AgNO_3$].

Durch ätzende Alkalien wurden die Membranen zerstört.

Durch diesen Versuch ist erwiesen, dass alle Membranen für die angewendeten Salze durchlässig sind.

Quantitative Bestimmung diffundierter Körper, die durch die 3 vorerwähnten Membranen gegangen waren.

Angewendet wurden die Halogenverbindungen des Kaliums und Ammoniumchlorid. Mit Lösungen von bekanntem Gehalt wurden Versuche durch quantitative Bestimmung gemacht, in der Weise, dass ins Becherglas 10 ccm Wasser als Aussenflüssigkeit, in das Röhrchen dagegen 2 ccm der betreffenden zu untersuchenden Substanzlösung von bekannter Stärke gegeben wurden. Das Ganze wurde 1 Stunde der Ruhe überlassen, die Röhrchen dann entfernt und die Aussenflüssigkeit bestimmt.

Nach den gefundenen Resultaten betrug die Menge der gebrauchten $^1/_{10}$ N. Silberlösung für die ganze Aussenflüssigkeit d. i. 10 ccm.

2 ccm	Form.-Gel.-Membran	Chrom.Gel.-Membran	Collodium-Membran
	Das Diffusat verbrauchte an ccm 0,1 norm. $AgNO_3$lösung		
	ccm	ccm	ccm
1 norm. KCl	I. 11,25	13,50	13,00
	II. 11,50	13,75	12,75
1,04 norm. KBr	I. 13,25	12,00	13,75
	II. 13,00	13,00	13,50
1 norm. KJ	I. 13,75	14,25	12,75
	II. 13,90	14,00	12,50
0,97 norm. NH_4Cl	I. 13,00	14,00	15,25
	II. 14,25	15,25	15,00

Das hierbei diffundierte Halogen betrug in Gewichten ausgedrückt:

2 ccm enthalten	Angew. Salz	Form.-Gel.	Chrom.-Gel.	Collodium
0,0710 gr Cl	KCl	I. 0,0399 gr Cl	0,0479 gr Cl	0,0461 gr Cl
		II. 0,0408 gr Cl	0,0488 gr Cl	0,0452 gr Cl
0,1664 gr Br	KBr	I. 0,106 gr Br	0,096 gr Br	0,110 gr Br
		II. 0,104 gr Br	0,104 gr Br	0,108 gr Br
0,266 gr J	KJ	I. 0,1746 gr J	0,1809 gr J	0,1619 gr J
		II. 0,1765 gr J	0,1759 gr J	0,1587 gr J
0,0688 gr Cl	NH_4Cl	I. 0,0461 gr Cl	0,0496 gr Cl	0,0541 gr Cl
		II. 0,0505 gr Cl	0,0541 gr Cl	0,0526 gr Cl

Nach diesen Versuchen scheinen die verschiedenen Membranen in ziemlich gleichem Masse durchlässig und sind in gleichen Zeiten annähernd äquivalente Menge der Salze diffundiert.

Versuch mit Niederschlagsmembranen.

Die vorher erwähnte Chromgelatinemembran wird nach P. Walden so hergestellt, dass 10 gr Gelatine in 100 gr Wasser gelöst und dazu 1 ccm einer conc. $(NH_4)_2CrO_4$lösung gegeben werden. In diese Flüssigkeit wird nun die zu überziehende Röhre eingetaucht und durch Drehen die über-

schüssige Gelatine zum Teil behufs Verdickung der Membran zum schnelleren Erstarren gebracht, zum Teil abgeschleudert. Die vorher hellgelbe Membran wird durch Einwirkung des Lichtes oder bei längerem Liegen dunkelrot und in heissem Wasser unlöslich. In diese Membran werden nun nach dem Auswaschen mit Wasser Niederschläge eingelagert und zwar in der Weise, dass 2 eine Fällung ergebende Körper durch Diffusion in der Gelatinemembran sich vereinigen. Hierdurch wurde die Bildung eines die Hohlräume der Gelatineschicht verringernden Filters erreicht.

Die mit 0,1 $^0/_{00}$ Formaldehyd gehärtete Gelatine-, sowie die Chromgelatine- und Collodiummembran wurden in Bechergläser mit 10 $^0/_0$ $CuSO_4$lösung getaucht und die Röhrchen mit 5 $^0/_0$ Ferrocyankalilösung beschickt. Nach ca. 1—2 stündigem Stehenlassen war die gebildete rotbraune Membran verschieden dick auf- und eingelagert, die mit Collodium überzogene Röhre weit mehr gleichmässig belegt. Zur Collodiummembran eignet sich das gewöhnliche Collodium sehr schlecht, da bei dem raschen Verdampfen des Äthers die dünne Haut von Schiessbaumwolle fast immer platzt. Mit Collodium duplex, besser noch triplex, gelang es jedoch eine Membran zu erhalten, die ziemlich dickwandig war, aber eingetrocknet sofort riss, weshalb sie rasch mit Wasser befeuchtet werden musste. Die Collodiummembran war entschieden trocken und beim Gebrauch am straffsten, während Formalin- und Chromgelatine sich mehr dehnten. Die Versuche wurden nun gemacht mit nasser Niederschlagsmembran, so dass nach einstündiger Einwirkung der Lösungen auf die Membran der zu untersuchende Körper d. h. 1 ccm der betr. Lösung zu den im Röhrchen befindlichen 2 ccm Ferrocyankalilösung gegeben werden konnte. Nach 1 Stunde wurde das innere Rohr entfernt und die äussere Flüssigkeit quantitativ bestimmt, d. h. das in die $CuSO_4$lösung diffundierte Salz.

Die Bestimmung der Salze als Halogensilber wurde

diesesmal gewichtsanalytisch im Gooch'schen Tiegel ausgeführt. Die Diffusionszeit betrug eine Stunde, angewendet wurde 1 ccm der betr. bestimmten Halogenalkalilösungen.

Formalingelatine- und Collodiummembran

mit und ohne Einlagerung lässt beim Vergleich den grossen Unterschied zwischen eingelagerter und nicht eingelagerter Membran

Salz	1 ccm enthält	Formalingelatine mit Einlagerung		ohne Einlagerung		Collodium mit Einlagerung		ohne Einlagerung	
	Halogen	Halogen				Halogen			
1 norm. KCl	0,0355 gr	AgCl = 0,0345 gr		Cl = 0,0202 gr		AgCl = 0,0420 gr		Cl = 0,0228 gr	
		Cl = 0,00853 gr				Cl = 0,01038 gr			
1,04 norm. KBr	0,0832 gr	AgBr = 0,0125 gr		Br = 0,0503 gr		AgBr = 0,020 gr		Br = 0,0505 gr	
		Br = 0,00532 gr				Br = 0,00852 gr			
1 norm. KJ	0,1330 gr	AgJ = 0,0045 gr		J = 0,0875 gr		AgJ = 0,0010 gr		J = 0,0800 gr	
		J = 0,00243 gr				J = 0,00054 gr			
0,97 norm. NH_4Cl	0,0344 gr	AgCl = 0,0105 gr		Cl = 0,0241 gr		AgCl = 0,0310 gr		Cl = 0,0270 gr	
		Cl = 0,00259 gr				Cl = 0,00766 gr			

bezüglich der Durchlässigkeit für Salzmolekeln erkennen. Doch ergiebt sich durch folgenden

Versuch mit Einlagerung

1 ccm Salzlösung	Formalingelatinemembran		Chromgelatinemembran		Collodiummembran	
	Silbersalz	Halogen	Silbersalz	Halogen	Silbersalz	Halogen
KCl	I. gr. 0,0351 gr	= 0,00868 gr	I. gr. 0,0365 gr	= 0,00903 gr	I. 0,0310 gr	= 0,00766 gr
	II. kl. 0,0257 gr	= 0,00635 gr	II. 0,0325 gr	= 0,00803 gr	II. 0,0009 gr.	= 0,00022 gr
KBr	I. gr. 0,0620 gr	= 0,02638 gr	I. gr. 0,0592 gr	= 0,02518 gr	I. 0,0475 gr	= 0,02021 gr
	II. gr. 0,0585 gr	= 0,02489 gr	II. kl. 0,0105 gr	= 0,00446 gr	II. 0,0285 gr	= 0,01212 gr
KJ	I. gr. 0,0110 gr	= 0,00594 gr	I. 0,0435 gr	= 0,0235 gr	I. 0,0585 gr	= 0,03162 gr
	II. kl. 0,0067 gr	= 0,00362 gr	II. 0,0100 gr	= 0,00540 gr	II. 0,0345 gr	= 0,01864 gr
NH_4Cl	I. kl. 0,0275 gr	= 0,0068 gr	I. gr. 0,0520 gr	= 0,01285 gr	I. 0,0260 gr	= 0,00643 gr
	II. kl. 0,0287 gr	= 0,0071 gr	II. kl. 0,0155 gr	= 0,00383 gr	II. 0,0185 gr	= 0,00457 gr

— von einzelnen fehlerhaften Versuchen abgesehen — im allgemeinen die Gleichwertigkeit der drei Membranen unter sich

Scheinbar nicht durchgehende Salze.

P. Walden giebt folgende Salze als nicht nachweisbar und daher als nicht durchgehend an:

Oxalsaures Ammon	Kaliumferricyanid
Chromsaures Kali	Kaliumsulfat
Bichromsaures Kali	Chromoxalsaures Kali
Binatriumphosphat	Thalliumsulfat
Natriumpyrophosphat	Kaliumjodid
Bikaliumarsenat	Arsentrijodid etc.

Es wurden ebenso wie bei P. Walden die Versuche gemacht, doch ergab sich im weiteren Verlauf der Versuche, dass diese als nicht durchgehend bezeichneten Salze mit den betreffenden Kupfersalzen meist Niederschläge ergaben, infolgedessen laut Versuch selbst als Membrane dienen konnten. Zum Nachweis wurde darzulegen versucht, dass die intakte Membran nach vorsichtigem Entfernen der Kupferlösung trotz der Präparierung mit Niederschlägen die oben angeführten Stoffe grösstenteils durchlässt. Der Verlauf des Verfahrens war wie folgt:

Die gefertigten Formalingelatine-, Chromgelatine- und Collodiummembranen wurden nach dem Auswaschen 1 bis $1^1/_2$ Stunden in Bechergläser getaucht, die mit $CuSO_4$- resp. mit $Cu(NO_3)_2$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$-lösung beschickt waren. Gleichzeitig wurden in das Röhrchen 2 ccm Ferrocyankalilösung gegeben. Nachdem so die Membrane gebildet waren, wurde durch einen zum Boden des Bechergläschens reichenden Heber und durch einen Quetschhahn die Kupferlösung abgelassen und durch ein ebenfalls mit Schraubenquetschhahn versehenes Wasserzuleitungsrohr auf demselben Niveau erhalten. Dabei musste der das Röhrchen tragende Kork gut auf das Becherglas, das an einem Stativ eingeklammert war, passen, da durch die geringste Erschütterung leicht eine Zerstörung der Niederschlagsmembran hätte erfolgen können.

Bevor noch die Kupferlösung im Aussengefäss abgelassen, wurden 2 ccm der betreffenden Untersuchungsflüssigkeit ins Röhrchen zum Ferrocyankali gegeben und dieses langsam zur gleichen Höhe mit der Aussenflüssigkeit eingetaucht. Nach dem Entfernen der Kupferlösung wurde die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem Ferrocyankali 1 oder $1^1/_4$ Stunden stehen gelassen. Dann wurde durch Abhebern der Aussenflüssigkeit die Diffusion unterbrochen und die erstere geprüft, ebenso wie die Cu-lösung, welch letztere stets negatives Resultat gab. Angewendet wurde A. Kupfersulfat.

NB. p = permeabel; i = impermeabel.

A. Kupfersulfatlösung:

	Formalingel.-Membran	Chromgel.-Membran	Collodium-Membran
$(NH_4)_2C_2O_4$	2 × p 3 × i	6 × p	6 × i
K_2CrO_4	6 × p	6 × p	6 × p
$KHCrO_4$	6 × p	6 × p	6 × p
Na_2HPO_4	3 × p 2 × i	6 × p	5 × i
$Na_4P_2O_7$	3 × p 3 × i	6 × p	5 × i

Die Ferrocyankupfer-Chromgelatinemembran erwies sich immer als permeabel in 1 Stunde; auch die übrigen haben sich zum Teil im Gebrauche als durchlässig erwiesen. Die als impermeabel bezeichneten Membranen liessen in längerer Zeit ebenfalls Salze durch.

Eine Wiederholung mit einer grösseren Anzahl Salze zeigte das Durchgehen bereits in 1 Stunde in den meisten Fällen. Es wurde angewendet B. Kupfernitratlösung.

Von je 6—8 Versuchen waren die Befunde;

B. Kupfernitratlösung:

Salzlos.	Formalingel.-membran	Chromgelat.-membran	Collodium-membran
$(NH_4)_2C_2O_4$	p	p	5p 3i
K_2CrO_4	p	p	p
$KHCrO_4$	6p 2i	p	6p 2i
Na_2HPO_4	p	p	3p 2i
$Na_4P_2O_7$	p 1i	p	4p 1i
K_3AsO_3	p	p	3p 2i
K_3FeCy_6	i unbest.	i unbest.	3p 4i
K_2SO_4	p 1i	p	p 3i
$Th_2(SO_4)_3$	2p 4i	2p 3i	2p 5i
AsJ_3	6p 2i	2p 2i	6p 3i

Hier wurden die Versuche wiederholt in 4—6 Röhrchen mit

C. Kupferacetatlösung:

	Formalingel.-membran	Chromgelat.-membran	Collodium-membran
$(NH_4)_2C_2O_4$	p	p	3p 2i
K_2CrO_4	p	p	p
$KHCrO_4$	p	p	p
Na_2HPO_4	5p 1i	p	3p 2i
$Na_4P_2O_7$	p	p	p
K_3FeCy_6	3p 3i	2p 4i	4p 2i
K_2SO_4	p	p	p
$Th_2(SO_4)_3$	p	—	—
AsJ_3	3p 3i	p	3p 4i

Dass die Gegenwart von Kupferlösung ein Diffundieren der Salze sistiert, zeigen fast durchweg die folgenden Versuche, in welchen sowohl Kupferlösung als auch Wasser als Aussenflüssigkeit angewendet wurden und zwar nach einander. Es wurde

D. Kupfernitratlösung

angewendet.

	Formalingel.-membran		Chromgelat.-membran	Collodium-membran
AsJ_3	in H_2O	p	p	p
	in Cu	i	i	i
K_2SO_4	in H_2O	p	p	p
	in Cu	—	p	—
K_3FeCy_6	in H_2O	p	p	p
	in Cu	i	i	i
KJ	in H_2O	p	p	p
	in Cu	p	p	p
$Th_2(SO_4)_3$	in H_2O	p	p	p
	in Cu	i	i	i

Versuche mit Kautschuk- und Guttaperchamembranen.

Es sollte nun noch der Versuch gemacht werden, ob Kautschuk- und Guttapercha- den anderen Membranen sich analog verhielten oder ob sie beide, resp. Guttapercha, undurchlässig seien.

Herstellung I. der Kautschukmembran.

Zunächst wurde eine Kautschukmembran hergestellt in der Weise, dass als roh bezogener Kautschuk aus einer abgesetzten filtrierten Lösung in Chloroform mit Alkohol ausgefällt und dieses gereinigte Produkt nach dem vollständigen Trocknen wieder in Chloroform gelöst wurde. Die helle, durchsichtige Lösung ergab abgedunstet eine weisse, dehnbare, an der Luft etwas dunkler werdende Masse. Mit vorerwähnter ziemlich eingedickter Flüssigkeit wurden die Röhrchen unter Umdrehen der letzteren überzogen, so dass sich eine feine weisse, trocken porzellanartig aussehende Haut bildete. Diese letztere wurde teilweise eine Stunde lang mit $Fe(OH)_3 \cdot x$lösung auf Durchlässigkeit geprüft. Die Versuche wurden analog den früheren ausgeführt.

II. der Guttaperchamembran.

Das im Handel als „gereinigtes Guttapercha“ in Stangen vorkommende, weisse, biegsame, durch Aufbewahren in Wasser vor Oxydation und Brüchigkeit geschützte Guttapercha wurde in Benzol gelöst und mit der zähdickflüssigen Masse die Röhrchen überzogen. Die ebenfalls vollkommen trockenen Membranen wurden nach einstündigem Stehen mit dialysiertem Eisen mit folgenden Salzen geprüft, nachdem die Berlinerblaureaktion nur eine sehr schwache Blaufärbung ergeben hatte. Die Diffusionszeit betrug 2 Stunden. Angewendet wurden Salzlösungen in Wasser mit ebensolcher Aussenflüssigkeit, ebenso in 50 % und 94 % Alkohol.

A. Wässerige Lösungen.

I. Guttaperchamembran und Kautschukmembran aus Lösungen.

Angewendet und als permeabel für Guttapercha und Kautschuk wurden bestimmt

$(NH_4)_2C_2O_4$, NH_4Cl, K_2CrO_4, Na_2HPO_4.

Deshalb wurden die Versuche mit (gewalztem) Guttaperchapapier erneuert und die Röhrchen derart überzogen, dass das Papier in Stücken über die 1—2 ccm unterhalb des Randes erhitzte Glaswand gezogen und erweicht fest angedrückt wurde. Das Guttaperchapapier schien angeschmolzen zu sein, hielt durchaus dicht, so dass aus demselben eine sehr haltbare Membran erzielt wurde, was mit dialysiertem Eisenhydroxyd nachgewiesen wurde. Die Lösungen wurden in früher bezeichneter Stärke angewendet. Die Diffusionszeit war 1 Stunde.

II. Guttapercha gewalzt, Kautschuk aus Lösung.

Angewendet wurden und nachgewiesen

Na_2HPO_4, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2C_2O_4$, NH_4Cl

als durch Guttapercha nicht durchgehend, während durch Kautschuk nur Na_2HPO_4 und $(NH_4)_2C_2O_4$ nicht diffundiert waren.

Das Guttaperchapapier war also bedeutend dichter und schien im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen mit aus Lösungen gewonnenen Membranen vollkommen impermeabel zu sein. Doch ergab dieser Versuch das Vorhandensein organischer Substanzen und von Schwefel, die störend den Nachweis der durchgegangenen Körper im Diffusat beeinflussten. Deshalb wurde der Versuch erst wiederholt, nachdem die Membran längere Zeit absolutem Alkohol ausgesetzt und auf Dichte geprüft war. Die Diffusionsdauer betrug eine Stunde, eine Niederschlagsmembran wurde nicht angewendet. Bei jedem einzelnen Salze wurden 4—6 Röhrchen angewendet, im übrigen den früheren Versuchen analog verfahren.

III. Guttapercha, gewalzt und mit Alkohol gereinigt, Kautschuk aus Lösung.

Angewendet und als durch Guttapercha nicht durchgehend nachgewiessn wurden:

$K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, Na_2HPO_4, K_3FeCy_6, K_4FeCy_6, NH_4Cl, KCl, KJ;

jedoch war Kautschuk permeabel für dieselben, mit Ausnahme von Na_2HPO_4 und K_3FeCy_6 und zwar in je 2 Fällen.

IV. Guttaperchamembran gewalzt und mit Alkohol gereinigt.

Als Kontrollversuch wurden nachstehende Salze in wässeriger Lösung auf Diffusionsfähigkeit durch 2mal mit Alkohol gereinigte Guttaperchamembran geprüft. Als Aussenflüssigkeit dienten 10 resp. 15 ccm Wasser, als Innenflüssigkeit 2 resp. 3 ccm wässer. Salzlösung von früher angegebener Weise. Die Diffusionszeit betrug 1, 2, 16 und 20 Stunden. Hierbei wurden die für die einen Körper impermeablen Membranen mit solchen Körpern beschickt, die durch Guttaperchamembran als durchgegangen nachgewiesen waren und umgekehrt. Zu jedem Versuch wurden 4 Röhrchen verwendet. III. und IV. Spalte enthalten die für die anderen Körper

impermeabelen Membranen, in Spalte III bedeuten die Zahlen die Membranen, mit denen in Spalte I und II geprüft wurde.

	Diffusionszeit:				
	I	II	III		IV
Salz	1 Stunde	16 Stunden	2 Stunden		20 Std.
1. Na_2HPO_4	i	opalisiert=p	Nr. 6	i	p
2. $(NH_4)_2C_2O_4$	i	1=i 3=p	Nr. 3	i	p
3. $K_2Cr_2O_7$	i	i	Nr. 4	p	p
4. K_2CrO_4	i	p	Nr. 3	opal.	p
5. KJ	i	p	Nr. 2	i	p
6. K_3FeCy_6	i	i	Nr. 1	i	p
7. $Na_4P_2O_7$	i	p	Nr. 3	i	p

B. Alkoholische Lösung.

I. Guttapercha, gewalzt, nicht gereinigt und Kautschuk.

Um das Verhalten gegen alkoholische Lösung zu prüfen, wurde die gesättigte Lösung von $CaCl_2$ und NaBr in 94 % Alkohol geprüft. Als Aussenflüssigkeit diente 94 % Alkohol und zwar 10 resp. 15 ccm., als Innenflüssigkeit 3 resp. 5 ccm alkohol. Salzlösung. Nachstehende Resultate ergaben die Durchgangsfähigkeit der angewendeten Körper durch mit Alkohol gereinigte, dichte Membranen. Die Diffusionszeit = 24 Stunden.

Sowohl durch Guttapercha als auch durch Kautschuk waren beide Körper durchgegangen und zwar in allen 10 Fällen.

II. Guttapercha, gewalzt und gereinigt, Kautschuk aus Lösung.

— 94 % Alkohol. —

Vorstehende noch nach 2 Stunden impermeable, nach 20 Stunden permeable Membranen wurden zur Kontrolle der Versuche mit 94 % Alkohol mit alkoholischer Calciumchlorid- und Natriumbromidlösung beschickt und zwar je 4 Röhrchen.

Beide Membranen erwiesen sich gegen vorgenannte Salze
nach 1 Stunde undurchlässig,
nach 3 Stunden durchlässig,
ebenso nach Umtausch der Röhrchen.

III. Guttapercha, gewalzt und gereinigt mit Salzen in 50 % Alkohol.

Um das Verhalten der Membranen gegen verdünnte alkoholische Lösungen kennen zu lernen, wurden noch Versuche an Guttaperchamembran mit Salzlösungen in 50 % Alkohol gemacht. Vorher waren die Membranen zweimal mit 94 % Alkohol maceriert worden.

Wie nachstehend auch für Alkohol ersichtlich ist, verhalten sich die Membrane, speziell Guttaperchamembran in einer und zwei Stunden undurchlässig, dagegen in längerer Zeit durchlässig.

	Diffundiert:					
Salz	1 Stunde		2 Stunden		16 Stunden	
Na_2HPO_4		i		i		i
$Na_4P_2O_7$		i	2p	2i	2p	2i
$(NH_4)_2C_2O_4$		i		6i		i
$K_2Cr_2O_7$	1p	4i	p	1i	p	
K_2CrO_4	3p	2i	p	1i	p	
KJ		i	2p	2i	p	
NaBr	1p	i	p		3p	2i
$CaCl_2$		i		i	3p	3i
K_3FeCy_6		i	p	p	3p	1i

Angewendet wurden pro Versuch resp. Salz 6 Röhrchen. Wenn keine Zahlen beigefügt waren, bedeuten p oder i als alle 6 durchgehend oder undurchgehend, sonst wird die Zahl genannt. Bei den fehlenden Nummern waren Versuchsfehler vorgekommen, oder, was sehr häufig der Fall, die Membranen zerstört worden.

Die Resultate vorstehender 7 Versuche mit Guttapercha- und Kautschukmembranen sowohl in wässeriger als alkoholischer

Lösung bezeichnen Guttapercha als vollkommen, Kautschuk nur in einigen Fällen bei kurzer Diffusionsdauer als undurchlässig, doch gestatten scheinbar beide Membranen bei längerer Versuchsdauer allen Salzmolekeln den Durchgang, folglich ist eine Trennung von Salzgemischen in Lösung ebensowenig durch diese, wie durch die vorgenannten Formalin-, Chromgelatine- und Collodiummembrane praktisch realisierbar.

Zusammenfassung.

Kurz zusammengefasst hat die Untersuchung folgende Ergebnisse geliefert.

A. 1. Aus einer gemischten Lösung von d.- und l.- Weinsäure resp. Traubensäure oder deren Salze diffundieren beide Bestandteile sowohl durch pflanzliche (Pergamentpapier), wie auch tierische Membrane (Gelatine) gleich schnell. Eine verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit von Dextrose und Lävulose wurde bei Anwendung einer gemischten Lösung nicht wahrgenommen. Dagegen waren die Membranen weniger durchlässig für Rohrzucker als für Dextrose und Galaktose. Das grössere Molekül scheint die Diffusion, wenn auch nicht in erheblichem Masse verzögert zu haben.

2. Bei den angestellten Versuchen erwies sich die angewendete pflanzliche Membran durchlässiger als die tierische. Zieht man in Betracht, dass letztere etwas dicker war, so darf man die beiden Membranen als ziemlich gleichdurchlässig bezeichnen.

B. Auch die Durchlässigkeit der Chromgelatine- und Collodiummembran bewegt sich in derselben Grössenordnung. Die Einlagerung von Ferrocyankupfer setzt die Durchlässigkeit auf $^1/_3$—$^1/_{40}$ herab. Alle untersuchten Salze sind sowohl durch die Membran für sich, wie nach Einlagerung von Niederschlägen in wässeriger Lösung bei mehrstündiger Diffusionszeit permeabel gewesen. Dass früher für einige Salze Impermeabilität gegen Niederschlagsmembranen kon-

statiert wurde, ist darauf zurückzuführen, dass ein Übergang des Salzes durch die Membran in die zweite Lösung durch eine entstehende Ausfällung unmöglich wurde. Guttapercha erwies sich ziemlich impermeabel gegenüber Salzen in wässeriger Lösung. In alkoholischer Lösung fand bei mehrstündiger Versuchsdauer eine Diffusion der Salze statt. Kautschukmembran gestattet in beiden Fällen einen leichteren Durchgang der Salze.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. E. Beckmann zu Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Anregung zur Arbeit und ebenso für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen verbindlichsten Dank auch hier zum Ausdruck zu bringen.

Lebenslauf.

Am 4. April 1869 wurde ich, Carl Ludwig Christ, als Sohn des Ökonomen Georg Christ und dessen Ehefrau Bab. Christ geb. Weiss, zu Boehl i/Rheinpfalz geboren und evangelisch getauft. Bis zum Jahre 1886 besuchte ich das Gymnasium zu Neustadt a/H., im Oktober 1889 bestand ich die erste pharmazeutische Prüfung zu Speier a/Rh. und nach dreisemestrigem Studium im Mai 1894 in München das pharmazeutische Staatsexamen. Seitdem arbeitete ich im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann in Erlangen.